

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-319942

(43)Date of publication of application : 26.12.1989

(51)Int.Cl.

H01L 21/312

(21)Application number : 63-151102

(71)Applicant : HITACHI LTD  
HITACHI VLSI ENG CORP

(22)Date of filing : 21.06.1988

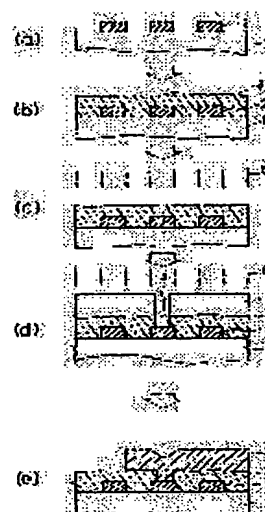
(72)Inventor : ITO CHIKAICHI  
HONMA YOSHIO  
SASAKI EIJI  
YOKOYAMA NATSUKI

## (54) FORMING METHOD FOR INSULATING FILM

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To form a thick film insulating layer withstanding a semiconductor treating process by converting the surface of the resin film into an inorganic matter and changing the quality of the film so that in the deep inside direction, the concentration of residual organic radical may be increased gradually after hardening the silicon resin film.

**CONSTITUTION:** Silicon resin 3 is applied on a substrate 1 and hardened by heating at a temperature not to cause the thermal decomposition of the film 3. The surface of the silicon resin film 3 is processed by reactive plasma etching 6 in an atmosphere of a 10-40mTorr pressure and including at least oxygen gas to convert the surface layer of said film 3 into an inorganic matter and the quality of the film 3 is changed so that the deeper it goes the higher the concentration of residual organic radical will be. The pressure of O<sub>2</sub> gas is limited within 10-400mTorr to provide the abovementioned distribution of residual organic radical from the processed surface to the inside of the film, however, if it is out of this range, the effect of the improvement is not so remarkable. The abovementioned range must be kept to form a thick film.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-319942

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>  
H 01 L 21/312識別記号  
庁内整理番号  
C-6824-5F

⑬公開 平成1年(1989)12月26日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全9頁)

⑭発明の名称 絶縁膜の形成方法

⑰特 願 昭63-151102

⑱出 願 昭63(1988)6月21日

⑲発明者 伊藤 親市 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑲発明者 本間 喜夫 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑳出願人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉑出願人 日立超エル・エス・アイ・エンジニアリング株式会社  
東京都小平市上水本町1448番地㉒代理人 弁理士 中村 純之助  
最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

絶縁膜の形成方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 基板上に多層配線構造体を実現する際の層間絶縁膜として、少なくともシリコン樹脂を含む絶縁膜を形成する方法において、前記基板上にシリコン樹脂を塗布し、この塗膜が熱分解しない温度条件下で加熱固化したのち、前記シリコン樹脂塗膜面を、少なくとも酸素ガスを含有するガス圧10～400mTorrの雰囲気下で反応性プラズマエッチング処理し、その表面層を無機化すると共に膜の内部深さ方向に有機基の残基が漸次増大する組成となるよう残存させて膜を変質させて成ることを特徴とする絶縁膜の形成方法。

2. 請求項1記載の絶縁膜の形成に引続き、上記プラズマ処理されたシリコン樹脂塗膜上に所定の回路パターンに応じたレジストパターンを

形成し、これをマスクとして前記シリコン樹脂塗膜を選択エッチングすることにより所定の開孔を設け、少なくともこの露出された開孔内壁面を再度酸素ガスを含有するガス圧10～400mTorrの雰囲気下で反応性プラズマエッチング処理することを特徴とする絶縁膜の形成方法。

3. 基板上に多層配線構造体を実現する際の層間絶縁膜として、少なくともシリコン樹脂を含む絶縁膜を形成する方法において、前記基板上にシリコン樹脂を塗布し、この塗膜が熱分解しない温度条件下で加熱固化したのち、前記シリコン樹脂塗膜上に所定の回路パターンに応じたレジストパターンを形成し、これをマスクとして前記シリコン樹脂塗膜を選択エッチングすることにより所定の開孔を設け、少なくともこの露出された開孔内壁面を、少なくとも酸素ガス圧10～400mTorrの雰囲気下で反応性プラズマエッチング処理し、前記開孔内壁表面層を無機化すると共に、前記内壁表面から内部に行くに従い漸次有機基の残基が増大する組成とな

るよう残存させて変質させて成ることを特徴とする絶縁膜の形成方法。

4. 上記シリコン樹脂塗膜の開孔部は上記基板上に設けられた内部配線導体を露出する位置に形成することを特徴とする請求項2もしくは3記載の絶縁膜の形成方法。

5. 上記プラズマエッチング処理のガス雰囲気として酸素ガスを主成分とすると共に炭素、窒素及びフッ素から成る群の少なくとも1種を成分元素とするガスを副成分とすることを特徴とする請求項1、2、3もしくは4記載の絶縁膜の形成方法。

6. 上記プラズマエッチング処理時に上記基板を保持するサセプタを、少なくとも炭素を含む材料で構成して成ることを特徴とする請求項1、2、3、4もしくは5記載の絶縁膜の形成方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、多層配線の層間絶縁膜としてシリコン樹脂を用いた場合の絶縁膜の形成方法に係り、

板の表面平坦化が必須で、そのためには絶縁膜を成る程度厚くする必要があるが、厚みを増加させるとこの種の無機系絶縁膜の場合、膜自体にクラックが発生することから高々0.2 $\mu$ mどまりで、これ以上の膜厚を得るのは困難であった。

この点有機系の塗布型絶縁膜は膜厚化が可能で、クラックなしで1 $\mu$ m程度の厚さを得ることも可能である。この種の有機系の絶縁物としてシリコン樹脂が知られている。シリコン樹脂は、シロキサン結合のくり返し $(\text{Si}-\text{O})_n$ を主鎖とし、側基としてアルキル、アリール基などをもつ有機重合体を総称するものであるが、平坦化については前述のとおり無機系絶縁物よりも格段に優れている。なお、この種のシリコン樹脂に関連するものとして、例えば特開昭62-106632号を挙げることができる。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上記シリコン樹脂絶縁膜は、無機系絶縁膜に比べ厚膜化の点では優れているが耐熱性に劣り、また半導体製造工程にて必須のプ

特にLSI等の微細配線構造の平坦化に好適なアッシング処理に対して耐性を有する絶縁膜の製造方法に関する。

#### 〔従来の技術〕

従来、半導体装置に用いる塗布型の絶縁膜としては、大別して無機系と、有機系との二種類の絶縁膜が知られている。無機系の絶縁膜はシラノールを水、アルコールに溶解した原料液を半導体基板にスピンドットし、加熱することにより容易にガラス化する通称SOG (Spin-on-Glass) と呼ばれている材料である。SOGは耐熱性、化学的安定性に優れており、また、原液を塗布することにより形成できるため、例えば在来のCVDによる無機膜の形成に比較し平坦化特性にも優れており従来から広く用いられて来た。しかし、半導体装置の微細化、高密度化が進むにつれ、サブミクロンオーダーの微細加工技術が要求される今日においては、最早、SOGの平坦化技術では不十分で、更に平坦化特性を向上させる必要があった。周知のように微細化構造の半導体装置においては、蒸

ロセスであるアッシング処理を行なうとクラックが発生するという問題があった。

このアッシング処理とは、半導体製造プロセスにおいて、半導体基板上に形成されるレジスト等の有機物を酸素プラズマにより酸化し、ガス化することにより除去するものであるが、一般にはバレル型のプラズマ装置を用いて処理される。このアッシング処理で使用する $\text{O}_2$ ガス圧は通常1~5 Torrと比較的高く、平均自由行程が短いためプラズマの主成分はラジカルである。シリコン樹脂をアッシング処理すると急激な酸化作用のため有機成分が燃焼して $\text{SiO}_2$ 化する。アッシング処理の際、基板はプラズマにより加熱され、それにより反応が一層促進される。ラジカルとの反応により生成した $\text{SiO}_2$ はポーラスなため、新たなラジカルは表面の $\text{SiO}_2$ 層を通過して下層のシリコン樹脂層と反応する。このような反応が急速に起り、 $\text{SiO}_2$ 化に伴う収縮作用のためクラックが発生する。例えば、ここに本発明者らの比較実験した結果について紹介してみると以下のとおり

である。

先ず、 $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 、 $\text{R}_3\text{Si}(\text{OH})_2$ 及び $\text{Si}(\text{OH})_4$ （ただし、Rはメチル基）のモノマ及びオリゴマを適当な割合でアルコール系溶媒に溶解した市販の塗布液を半導体基板にスピン塗布して厚さ $0.6\mu\text{m}$ の塗布膜を得た。これを $\text{N}_2$ 気流中で $200^\circ\text{C} \times 30$ 分加熱処理したもの、及びその後 $450^\circ\text{C} \times 30$ 分加熱したものをそれぞれ試料としてバレル型のプラズマ・アッシャにより、 $\text{O}_2$ プラズマアッシング処理した。 $\text{O}_2$ ガス圧は5 Torr、プラズマ出力は300 Wである。第2図は、上記2種の試料について赤外吸収光測定におけるメチル基Rのピーク強度の処理時間依存性を示したものである。なお、同図の縦軸は、絶縁膜中のメチル基Rの吸収強度（ $I_{\text{CH}_3}$ ）とSi-O結合の吸収強度（ $I_{\text{Si-O}}$ ）との比（%表示）を、横軸は処理時間（分）を示したものである。この図から、短時間の $\text{O}_2$ プラズマ処理によりメチル基量がほぼゼロにまで急減し、クラックが全面に発生した。なお、このプラズマ装置におけるアッシング処理（レジ

スト剥離等）の標準条件は、300 W、10分である。このようにシリコン樹脂塗膜は、加熱以外の処理を何ら施さない場合にはアッシング処理により容易にクラックが発生してしまう。この現象は、この塗膜に限ったことでなく、その他類似構造を有する市販のオルガノシロキサン塗膜についても同様であった。

最近、上記従来の技術の中で紹介した特開昭62-106632号の記載によれば、塗膜の耐プラズマエッチング性を向上させるために $125 \times 10^{-6}$  Torr（ $=0.125$  mTorr）という低圧下で、5分間の $\text{O}_2$ プラズマ処理（反応性イオンエッチング）を行なうと重合体塗膜の表面層500 Åが無機化（実質的に $\text{SiO}_2$ ）し、この変質層の下部層は処理前の塗膜組成にほぼ均しく、明白な変質層とそうでない部分との2層に分かれることが述べられている。しかし、この変質層を有する絶縁膜を多層配線の層間絶縁膜として用いようとする、応力がこの変質層とそうでない部分との界面に集中し、配線構造体の信頼性を著しく低下する。また、この塗膜

はポリイミド膜の下地に用い、ポリイミド膜のドライエッチング時のストッパー層ならびに接着層としてごく薄い膜を形成するものであるが、この場合には、耐ドライエッチング性を有することからストッパーとして又接着層として有効と思われるが、多層配線構造体の層間絶縁膜として平坦化のために用いる場合には、少なくとも $0.4 \sim 0.6\mu\text{m}$ の膜厚は必要となり、この種の厚い膜厚になると、やはりアッシング処理時においてクラックの問題が発生する。これらが発明の解決しようとする課題である。

本発明の目的は上記課題を解決することにより、シリコン樹脂を多層配線構造体の層間絶縁膜に用いる場合の改良された絶縁膜の形成方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的は、（1）基板上に多層配線構造体を実現する際の層間絶縁膜として、少なくともシリコン樹脂を含む絶縁膜を形成する方法において、前記基板上にシリコン樹脂を塗布し、この塗膜

が熱分解しない温度条件下で加熱固化したのち、前記シリコン樹脂塗膜面を、少なくとも酸素ガスを含有するガス圧 $10 \sim 400$  mTorrの雰囲気下で反応性プラズマエッチング処理し、その表面層を無機化すると共に膜の内部深さ方向に有機基の残基が漸次増大する組成となるよう残存させて膜を変質させて成ることを特徴とする絶縁膜の形成方法により、また（2）上記絶縁膜の形成に引き続き、上記プラズマ処理されたシリコン樹脂塗膜上に所定の回路パターンに応じたレジストパターンを形成し、これをマスクとして前記シリコン樹脂塗膜を選択エッチングすることにより所定の開孔を設け、少なくともこの露出された開孔内壁面を再度酸素ガスを含有するガス圧 $10 \sim 400$  mTorrの雰囲気下で反応性プラズマエッチング処理することを特徴とする絶縁膜の形成方法により、また（3）基板上に多層配線構造体を実現する際の層間絶縁膜として、少なくともシリコン樹脂を含む絶縁膜を形成する方法において、前記基板上にシリコン樹脂を塗布し、この塗膜が熱分解しな

い温度条件下で加熱固化したのち、前記シリコン樹脂塗膜上に所定の回路パターンに応じたレジストパターンを形成し、これをマスクとして前記シリコン樹脂塗膜を選択エッチングすることにより所定の開孔を設け、少なくともこの露出された開孔内壁面を、少なくとも酸素ガス圧10~400 mTorrの雰囲気下で反応性プラズマエッチング処理し、前記開孔内壁表面層を無機化すると共に、前記内壁表面から内部に行くに従い漸次有機基の残基が増大する組成となるよう残存させて変質させて成ることを特徴とする絶縁膜の形成方法により、また(4)上記シリコン樹脂塗膜の開孔部は上記基板上に設けられた内部配線導体を露出する位置に形成することを特徴とする絶縁膜の形成方法により、また(5)上記プラズマエッチング処理のガス雰囲気として酸素ガスを主成分とすると共に炭素、窒素及びフッ素から成る群の少なくとも1種を成分元素とするガスを副成分とすることを特徴とする絶縁膜の形成方法により、また(6)上記プラズマエッチング処理時に上記基板を保持

あり、10 mTorrより低いガス圧でも、400 mTorrより高いガス圧でも改質効果はあまり認められない。また、 $O_2$ ガスの他副成分となる炭素、窒素、フッ素を成分元素とするガスの例としては、例えばCO、 $CO_2$ 、NO、 $NO_2$ 、CF<sub>4</sub>等が挙げられ、これらは改質反応を促進する効果を有している。さらにまた、 $O_2$ RIE処理においては、処理時の基板の保持温度も重要であり、通常150℃以下が実用的であり、好ましくは50~80℃である。温度が高くと反応が急激に進み好ましくない。したがって、基板温度を好ましい状態に維持するために通常は冷却することになる。

なお、本発明に用いるシリコン樹脂については、従来から定義されているもので、シロキサン結合のくり返し $-(Si-O)_n$ を主鎖とし、側基としてアルキル基、アリール基などをもつ有機重合体を総称して呼ばれているものである。

#### 〔作 用〕

プラズマの構成要素のうち作用を及ぼすものはイオンとラジカルである。イオンはプラズマ中で

するサセプタを、少なくとも炭素を含む材料で構成して成ることを特徴とする絶縁膜の形成方法により達成される。

上記酸素ガス含有反応性プラズマエッチング処理は、以後略して $O_2$ RIE処理と呼ぶが、ガス圧10~400 mTorrの $O_2$ を主成分とするガスのプラズマに晒す処理を云う。

本発明においては、上述のとおり、 $O_2$ RIE処理により、処理された塗膜の表面は無機化され殆んど $SiO_2$ に近い状態に改質されているが、内部に行くに従い漸次アルキル基やアリール基等の有機基の濃度が高くなる分布で残存し、膜の全体が改質されている。 $O_2$ RIE処理には、通常平行平板電極のプラズマ発生装置を用いるが、プラズマ発生手段としてその他マイクロ波を用いた電子サイクロトロン共鳴によるプラズマ発生装置を用いてもよい。本発明においては、上記のように塗膜の処理表面から内部方向に有機基の残基の濃度分布を持たせることが重要であるが、これを実現するために上記のような $O_2$ ガス圧が必要で

電界中で加速され大きな運動エネルギーを有する一方、ラジカルは励起された原子あるいは分子であり運動エネルギーは大きくないが化学的には活性である。先に、 $O_2$ プラズマによるアッシング処理は、このラジカル反応を利用して、レジスト等の有機膜を除去する処理であることを述べた。本発明の $O_2$ プラズマ処理は前述のとおり $O_2$ RIE処理であり、同じ $O_2$ プラズマ処理ではあるが、アッシング処理とは本質的に異なる。つまり、本発明の $O_2$ RIEプラズマ処理の場合は $O_2$ ガス圧が遙かに低いので、イオンの割合が多く、平行平板型電極を用いた場合にはこのイオンの入射方向は基板に垂直な成分が多い。この傾向はガス圧が低いほど顕著になる。また、ガス圧が低くなるとイオンの運動エネルギーは増加する。

$O_2$ RIEプラズマ処理を受けたシリコン樹脂膜の表面には高エネルギーのイオンの衝突により緻密な $SiO_2$ 層が形成される。表面層の緻密化の為にイオンの膜内部への浸入は妨げられ、表面の $SiO_2$ 層の厚さはある上限値より大きくはならな

い。但しこの表面の $\text{SiO}_2$ 層の厚さおよび緻密度はプラズマのガス種およびガス圧に大きく依存する。 $\text{O}_2$ 100%の場合にはガス圧が低いとき厚く、ガス圧が高くなるに従い薄くなる傾向がある。しかしガス圧が低いときは高エネルギーイオンのスパッタ効果の為に膜厚減少が著しい。従って $\text{O}_2$ RIEプラズマ処理時の膜厚減少が少く、しかもアッシング処理時のプラズマ侵入を防ぐのに十分な厚さの表面 $\text{SiO}_2$ 層を形成する為に最適なガス圧範囲が存在する。

特にパターン加工によりシリコン樹脂膜に設けられた開孔側壁を改質する為に有効なプラズマ圧力は限定される。低圧では粒子のエネルギーは高く $\text{SiO}_2$ 表面層を緻密化する能力は高いが運動方向が基板面に垂直であるので基板面に垂直な面からなる側壁の改質には役立たない。一方、高圧では粒子のエネルギーが低いので表面 $\text{SiO}_2$ 層の緻密化には役立たない。中間の気圧で水平方向のベクトル成分も有するイオンの数が増加し、しかも側壁表面層の緻密化に十分なエネルギーを有する圧力

チル基 $\text{CH}_3$ )のモノマ及びオリゴマを適当な割合でアルコール系溶液に溶解した市販のポリメチルシロキサン塗布液を塗布して $1.0\mu\text{m}$ の塗膜3を形成し、次いで $\text{N}_2$ 気流中で $200^\circ\text{C} \times 30$ 分のベーキングを行ない塗膜を固化した状態を示す図である。

第1図(c)は、上記第1図(b)の塗膜3に $\text{O}_2$ RIEプラズマ処理6を施した状態を示したものである。処理条件としては、 $\text{O}_2$ 圧力50mTorr、500Wで30分間処理、サセプタはグラファイト(C)サセプタ使用である。この $\text{O}_2$ RIEプラズマ処理済みの塗膜はその表面層がほとんど $\text{SiO}_2$ に無機化され、その無機化された表層部に続いてその内部深さ方向には、メチル基が深さに比例して漸次その濃度が増加して残存していた。なお、この $\text{O}_2$ RIEプラズマ処理済みの上記試料をアッシング処理装置にて $\text{O}_2$ ガス圧7Torr、10分にて通常のアッシング処理を行なったところ、メチル基含有量にはほとんど変化が見られず、クラックも発生しなかった。

一方、比較のために本発明の $\text{O}_2$ RIEプラズ

範囲が存在する。

本発明では詳細な実験の結果この圧力範囲は10~400mTorrであることが分った。

#### [実施例]

##### 実施例 1

第1図は、半導体基板1上にあらかじめ第1層の配線パターン2が形成されたものを基板として用い、その上にシリコン樹脂絶縁膜3を形成し、それに開孔4を設けたのち第2の配線層5を形成して、シリコン樹脂絶縁膜3を層間絶縁膜とする2層配線構造体を実現する工程図を示したものである。以下、この工程に本発明の $\text{O}_2$ RIE処理を施したシリコン樹脂絶縁膜の形成方法の実施例につき第1図を用いて工程順に説明する。

先ず第1図(a)に示す断面図は、その内部に半導体装置(図面省略)が組み込まれ、その表面に予め $0.7\mu\text{m}$ 幅の配線パターン2の形成された基板1を示す。

第1図(b)は、上記基板上に $\text{RSi(OH)}_3$ 、 $\text{R}_2\text{Si(OH)}_2$ 、及び $\text{Si(OH)}_4$ 。(ただしRはメ

チル基 $\text{CH}_3$ )のモノマ及びオリゴマを適当な割合でアルコール系溶液に溶解した市販のポリメチルシロキサン塗布液を塗布して $1.0\mu\text{m}$ の塗膜3を形成し、次いで $\text{N}_2$ 気流中で $200^\circ\text{C} \times 30$ 分のベーキングを行ない塗膜を固化した状態を示す図である。

第1図(d)は、上記第1図(c)での $\text{O}_2$ RIEプラズマ処理した試料にホトレジスト7を塗布し、所定の回路パターン2のマスクを介し、 $\text{CF}_4$ によるプラズマエッチングによる、いわゆる通常のドライエッチング方法で開孔6を配線パターン2の表面が露出する深さまで設け、このあと上記第1図(c)と同様の $\text{O}_2$ RIEプラズマ処理を繰返した状態を示したものである。

第1図(e)は、第1図(c)に引続き、図面は省略したが、いわゆる $\text{O}_2$ アッシャにより、上記ホトレジスト7を除去し、その後周知の蒸着法により基板1全表面に第2の配線層5として $1\mu\text{m}$ 層を設け、周知の選択エッチングにより上記第1の配線パターン2に電気的に接続された第2の配線パターン5を形成した状態を示す図である。また、

図面は省略しているが、この第2の配線層5の選択エッチング時にもホトレジストマスクパターンを用い、選択エッチング終了後このレジストマスクをアッシャで除去するが、その際にも塗膜3内のメチル基残存量にはほとんど変化なく、クラックの発生も全く見られなかった。

上記のようにこの実施例では、 $O_2$  50 mTorrのRIEプラズマ処理を第1図(c)と第1図(d)(この場合は開孔4の内部側壁処理)との2回にわたり施したが、開孔内壁の処理は絶縁膜層3が比較的厚い場合に特に有効である。なお、絶縁膜3の厚みとレジスト除去のプロセスの種類によっては、第1図(c)の $O_2$  RIEプラズマ処理を省略し、開孔4を設けた状態での $O_2$  RIEプラズマ処理のみでも効果がある。

#### 実施例 2

$RSi(OH)_2$ 、 $R_2Si(OH)_2$ 、および $Si(OH)_4$ 。(ここでR:メチル基)のモノマおよびオリゴマを適当な割合でアルコール系溶媒に溶解した市販のポリメチルシロキサン塗布液をSi基板に

$$x/y = 2.4$$

であらわされ、クラック発生の有無を別ける境界線となっている。なお、○印はグラフaitサセプタ、□印は $SiO_2$ サセプタをもちいた場合をそれぞれ示している。また、○や□はクラックなし、○や□は低密度のクラック発生を、●や■は高低密度のクラック発生を示している。

第3図において、クラック発生の無い○や□は

$$1.0 \leq y \leq 4.5$$

の範囲に有ることが分かる。

一方、バレル型の $O_2$ プラズマ装置(アッシャ)により処理した膜は前述の第2図で示したと同様メチル基濃度が急速に低下し( $O_2$  5 Torr、300 Wで10分以内に0.5%になる)、同時に高密度のクラックが発生することが分かった。

つぎに、第3図において○や□で示したシロキサン膜につき膜厚を変化させて赤外吸光測定を行った。測定結果の代表例を第4図に示す。この場合、 $O_2$  50 mTorr、200 W、グラフaitサセプタ使用の処理条件である。メチル基吸収帯の吸収

塗布して、 $0.3 \mu m \sim 1.2 \mu m$ の間の種々の膜厚のポリメチルシロキサン塗布膜を得た。 $N_2$ 中200℃×30分のキュアをおこなった。これらの膜につき平行平板型のRIE(反応性イオンエッチング)装置を用いて $O_2$ プラズマ処理を行なった。 $O_2$ の圧力は10~400 mTorr、出力は200~500 W、処理時間は20~160分と変化させた。サセプタにはグラフaitあるいは $SiO_2$ を用いた。

上記の処理を行なった塗布膜においては全てその後のアッシング処理においてクラックの発生はなかった。しかし、上記処理後、孔明け加工を行なった膜においては、その後のアッシング処理によりクラックが発生する場合があった。第3図に上記処理を行なった膜におけるクラック発生状況を示す。図においては、膜厚が薄く、メチル基濃度の低い膜でクラック発生がないことがわかる。図中の一点鎖線は赤外吸光測定におけるメチル基吸収帯と $Si-O$ 結合の吸収帯の吸収強度の比を $y$ (%、 $I_{メチル基}/I_{Si-O}$ )、膜厚を $x$ ( $\mu m$ )とすると

強度 $I_{メチル基}$ は

$$I_{メチル基} = I_0 (1 - \exp(-\mu t))$$

で示され、第4図の測定値を近似すると上式の $\mu$ (吸収係数)はほぼ膜厚( $t$ )に比例することが分かった。すなわち、

$$\mu = \mu_0 t$$

で表わされる。 $\mu$ はメチル基の濃度に比例すると考えられるので第4図の結果はメチル基の濃度が膜の深さに比例して分布するシロキサン膜において耐クラック性が優れていることが分かる。

なお、第3図において $y$ の値が1.0~4.5%の範囲にあるにも係わらずクラックが発生したのは開孔部側壁を新たな表面としたとき側壁表面に垂直な方向の残基メチル基濃度の分布が表面が無機化されほとんどゼロで内部に行くに従い高くなる条件とはかけ離れたためである。

上記条件は上記実施例で示したように開孔加工後に前記 $O_2$  RIE処理を再度施すことにより達成される。

#### 実施例 3



熱酸化の $\text{SiO}_2$ 膜を形成した $\text{Si}$ 基板上に $0.2\mu\text{m}$ のプラズマ $\text{CVD SiO}$ 膜／平坦部で $0.4\sim 0.8\mu\text{m}$ の実施例1と同じポリメチルシロキサン塗膜／ $0.2\mu\text{m}$ のプラズマ $\text{CVD SiO}$ 膜の3層積層膜を形成した。ポリメチルシロキサン塗布膜（以下シリコン樹脂膜と呼ぶ）形成後上層のプラズマ $\text{SiO}$ 膜形成前にシリコン樹脂膜に $\text{O}_2$ RIEプラズマ処理を施した。処理条件はグラファイトセプタ、 $\text{O}_2$  50mTorr、500W×30分である。上記3層膜にアッシング処理を行なったがクラック発生はなかった。上記3層膜に配線接続の為のビア孔を開孔した。ビア孔加工の際マスクとして用いたレジストをアッシング処理により除去した。この際 $\text{O}_2$ RIE処理を施さない比較の試料についてはビア孔の側壁を基点としてクラックが発生した。一方、アッシング処理の前に上記のように予め $\text{O}_2$ RIEプラズマ処理を施した試料についてはビア孔側壁でのクラック発生はなかった。 $\text{O}_2$ 圧力を種々変化させてみたが10mTorr～400mTorrでの $\text{O}_2$ RIEプラズマ処理がクラック発生

脂塗膜として、 $\text{RSi(OH)}_3$ 、 $\text{R}_2\text{Si(OH)}_2$ 、及び $\text{Si(OH)}_4$ からなる市販の塗布液を塗布し、 $200^\circ\text{C}$ で固化したものについて述べたが、この効果はその他の市販のオルガノシロキサンにおいても同様で、いわゆるシリコン樹脂と総称される $\text{Si}$ の有機化合物に共通に適用できるものである。また、固化温度も $200^\circ\text{C}$ に限らず、塗膜の分解しない温度に適宜選定し得ることは云うまでもない。  
〔発明の効果〕

本発明によれば半導体処理プロセスに耐えるより厚い塗布膜絶縁層の形成が可能となるので、半導体装置における配線層間の平坦化絶縁膜として好適な塗布膜を得ることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一実施例を示す2層配線構造体を製造する工程図を示した要部断面図、第2図は、比較のために示したアッシング処理によるメチル基含有量の変化とクラックの発生状況とを示した特性図、第3図は本発明実施例における $\text{O}_2$ RIEプラズマ処理後の膜厚と塗膜の赤外吸

防止に特に効果のあることが実施例1と同様に確認された。また、 $\text{SiO}_2$ サセプタよりもグラファイトサセプタの方がクラック防止効果が大きかった。上記の効果はガス種として $\text{O}_2$ の一部を $\text{N}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ の少なくとも1種で置換え併用しても認められた。さらに $\text{CF}_4$ を加えると耐クラック性、耐湿性および金属との接着性の向上等の効果が認められた。

なお、本実施例に於ける $\text{O}_2$ RIE処理を行なわないときには時々ビア孔部の上層配線材料が劣化するという問題点が有った。これは上層配線材料をスパッタ法等により形成する際のプラズマの効果によりビア孔側壁に露出するシロキサン膜が変質しその際発生するガスが上層配線材料の材質を劣化させるものと考えられる。上記の本実施例に於ける $\text{O}_2$ RIE処理のうち特にビア孔加工後の処理を行なうことにより、上記配線材料を劣化させる反応を、抑制する効果があることがわかった。

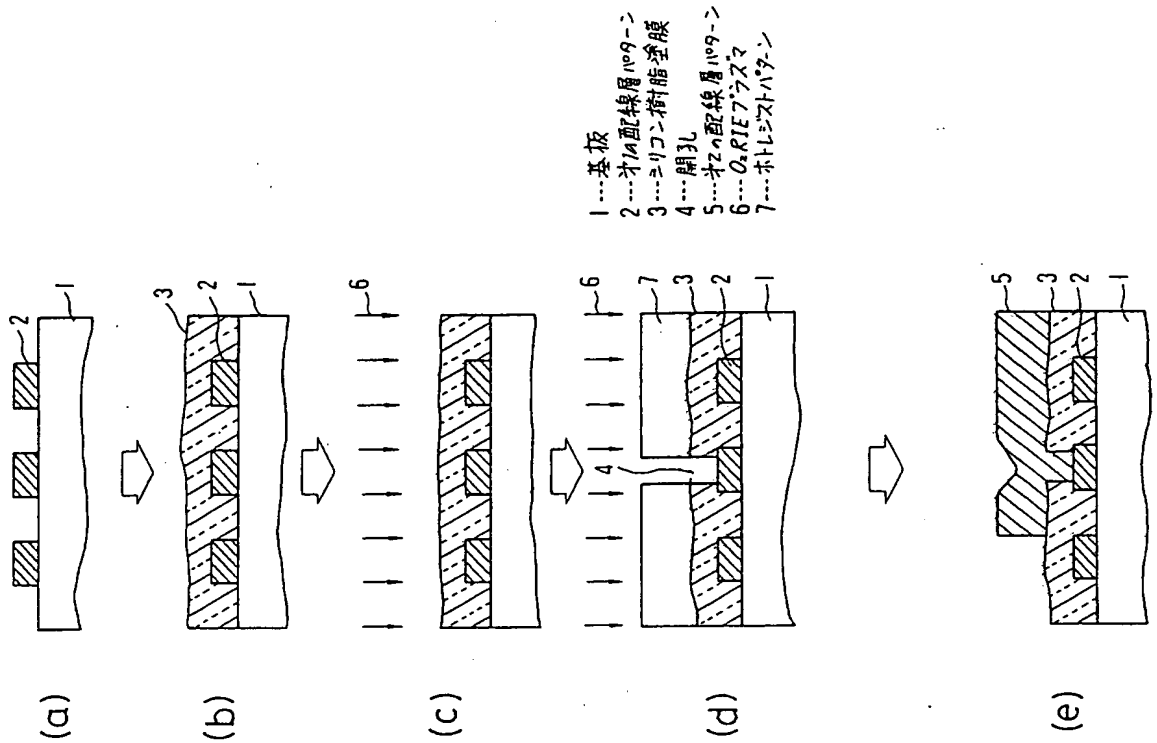
以上の実施例においてはいずれもシリコン樹

収によるメチル基強度との関係をクラックの発生状況と共に示した分布図、そして第4図は、 $\text{O}_2$ RIEプラズマ処理後の塗膜の表面から深さ方向の残存メチル基量（濃度分布）を赤外吸収によるメチル基帯吸収強度で表示した本発明実施例の特性図である。

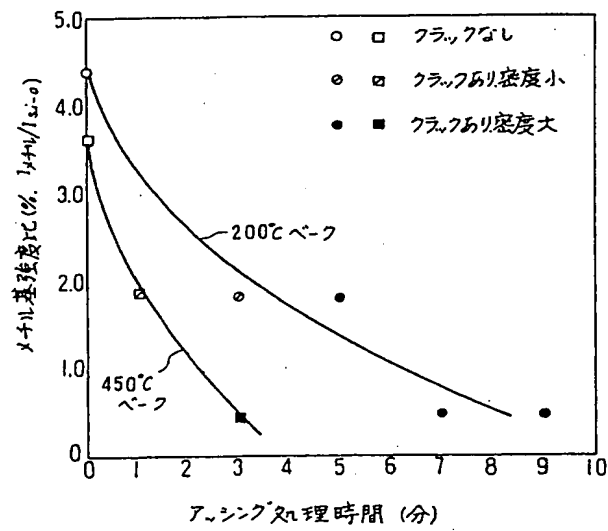
図において、

- 1…基板
- 2…第1の配線層パターン
- 3…シリコン樹脂塗膜
- 4…開孔
- 5…第2の配線層パターン
- 6… $\text{O}_2$ RIEプラズマ
- 7…レジストパターン

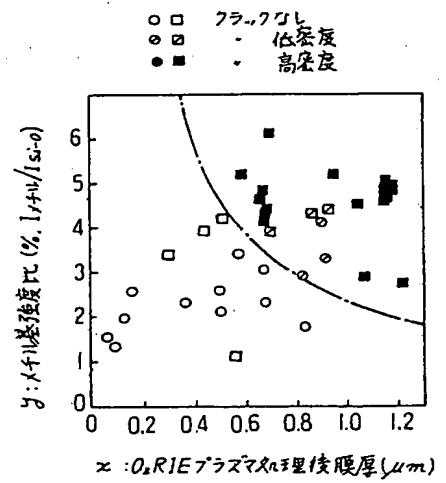
代理人 弁理士 中村 純之助



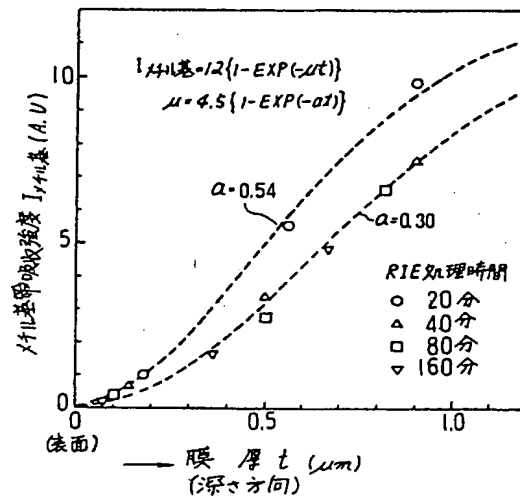
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

第1頁の続き

⑦発明者 佐々木 英二 東京都小平市上水本町1448番地 日立超エル・エス・アイ・エンジニアリング株式会社内

⑦発明者 横山 夏樹 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内